

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 3/48

H 0 1 M 8/00

8/06

Z 8821-4K

R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-11940

(22) 出願日 平成5年(1993)1月27日

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72) 発明者 加藤 裕一

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(72) 発明者 伊藤 大伸

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(72) 発明者 伊藤 秀伸

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(74) 代理人 弁理士 川北 武長

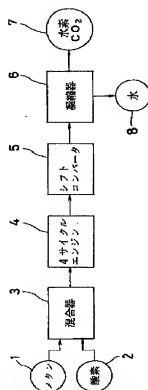
(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の負荷変動に迅速に対応することができ、エネルギー効率が高い燃料電池用の水素製造方法および装置を提供する。

【構成】 メタン1と酸素2を容積比40/60〜60/40で混合した混合ガスを燃料として4サイクルエンジン4を運転し、排ガスとしてメタンが部分酸化された、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを回収し、この混合ガス中の一酸化炭素を水蒸気の下で水素と炭酸ガスとに改質し、その後、残存する水分を凝縮分離する。

【効果】 燃料電池における水素要求量の変動に対する追従性が著しく向上し、高効率で水素を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタンと酸素を容積比で40/60~60/40に混合した混合ガスを燃料として4サイクルエンジンを運転し、排ガスとして前記メタンが部分燃焼された、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを回収し、該混合ガス中の前記一酸化炭素を水蒸気の下で水素と炭酸ガスとに改質し、その後、残存する水分を凝縮分離することを特徴とする燃料電池用水素製造方法。

【請求項2】 メタンと酸素の混合ガスを調製する混合器と、該混合ガスを燃料として運転する4サイクルエンジンと、該4サイクルエンジンから排出される混合ガス中の一酸化炭素を水蒸気の下で水素と炭酸ガスに改質する改質器と、該改質器の出口混合ガス中の水分を凝縮分離する凝縮器とを有することを特徴とする燃料電池用水素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池用水素製造方法および製造装置に係り、特に天然ガスであるメタンを原料として効率よく水素を製造することができる、燃料電池用水素製造方法および製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、従来の事業用分散型電源の分野および民生用の自家発電、コージェネ等で広く普及することが予測され、一部の形式のものは、ほぼ実用化に近い段階まできている。このような燃料電池に使用される燃料は水素であり、この水素は一般に、メタンを水蒸気改質することによって製造されている。すなわち、あらかじめ十分に脱確したメタンを、改質触媒の存在下、約800~1000℃の高温雰囲気下水蒸気と接触させて水素と一酸化炭素に改質し、得られた改質ガスを、触媒が充填された、200℃前後に温度調整されたシフトコンバータに導入して前記混合ガスに含まれる一酸化炭素を再び水蒸気により水素と二酸化炭素に改質することによって燃料電池用水素が製造されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術は、メタンを改質触媒の存在下で水蒸気改質するものであり、前記改質触媒の硫黄による被毒を防止する脱硫設備が必要となり、装置コストが大型化するという問題があった。またメタンの改質温度が1000℃前後であるために、改質器の予熱に長時間を要し、燃料電池側の負荷変動に伴って増減する水素要求量に迅速に対応できないという問題があった。さらに、メタンの改質反応は吸熱反応であり、水素を製造するための原料メタン以外に、反応温度を維持するための燃料用メタンが大量に必要となり、エネルギー効率（製造水素熱量/投入メタン熱量）が低下するという問題があった。

【0004】 本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、短時間で起動することができ、燃料電池の負荷変

動等に伴う水素要求量の変化に迅速に対応することができ、しかもエネルギー効率が高い、燃料電池用水素製造方法および製造装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本発明の第1は、メタンと酸素を容積比で40/60~60/40に混合した混合ガスを燃料として4サイクルエンジンを運転し、排ガスとして前記メタンが部分燃焼された、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを回収し、該混合ガス中の前記一酸化炭素を水蒸気の下で水素と炭酸ガスとに改質し、その後、残存する水分を凝縮分離することを特徴とする燃料電池用水素製造方法に関する。

【0006】 また第2の発明は、メタンと酸素の混合ガスを調製する混合器と、該混合ガスを燃料として運転する4サイクルエンジンと、該4サイクルエンジンから排出される混合ガス中の一酸化炭素を水蒸気の下で水素と炭酸ガスに改質する改質器と、該改質器出口混合ガス中の水分を凝縮分離する凝縮器とを有することを特徴とする燃料電池用水素製造装置に関する。

【0007】

【作用】 メタンと酸素を容積比で40/60~60/40に混合した混合ガスを燃料として4サイクルエンジンを運転することにより、該4サイクルエンジン内で前記メタンが部分燃焼され、排気ガスとして水素と一酸化炭素(CO)を含む混合ガスが回収される。

【0008】 回収された前記混合ガスを改質器に導入して水蒸気と接触させることにより、前記混合ガス中のCOが水素とCO₂とに改質される。この改質ガスを含む前記混合ガスを凝縮器に導入して水分を凝縮分離することにより、高濃度の水素が高効率で得られる。本発明においてメタンと混合する酸素としては、PSA(Pressurized Swing Adsorption)装置によって空気から分離した酸素を用いることが好ましく、前記PSA装置の動力源として前記4サイクルエンジンの軸トルクを利用することが好ましい。メタンと酸素との混合比は、容量比で40/60~60/40であり、より好ましくは55/45~60/40である。メタンの割合が40容量%より少なくなるとメタンは完全燃焼され易くなって水素の生成率が低下する。一方、60容量%より多くなると部分燃焼が維持されなくなり、エンジンの定常運転が困難となる。

【0009】 本発明において4サイクルエンジンとしては、例えば火花点火式または圧縮点火式の4サイクルエンジンが使用される。本発明によれば、メタンの部分燃焼装置として4サイクルエンジンを使用することにより、前記エンジンを起動すると同時にメタンの部分燃焼反応を開始させることができるので、外部加熱用の、燃料としてのメタンが不要となるだけでなく、前記4サイクルエンジンの軸出力を他の装置の動力として利用する

3

こともでき、エネルギー効率が向上し、しかも、メタンの脱硫設備や改質炉が不要となるので、装置全体を小型化することができる。

【0010】本発明において水素製造量は、前記4サイクルエンジンへのメタンの供給量に比例するので、例えば、エンジン回転数を増加させる事によって燃料電池の負荷増大にも迅速に対応することができる。

【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。図1は、本発明の一実施例を示す装置系統図である。この装置は、メタン1と酸素2を混合する混合器3と、該混合器3の後流に設けられた4サイクルエンジン4と、その後流のシフトコンパクタ5と、該シフトコンパクタ5の後流の凝縮器6とから主として構成されている。

【0012】このような構成において、原料であるメタン1は混合器3に導入され、該混合器3で、酸化剤である酸素2と、例えば容積比で50対50に混合される。酸素2と混合したメタンは、燃料として後流の、例えば火花点火式の4サイクルエンジンに導入される。4サイクルエンジン4は、前記メタンと酸素との混合ガスを燃料として、通常のガスエンジンサイクルと同様に、例えば圧縮比を6として、吸気、圧縮、点火、膨張、排気の各工程で運転される。このときメタンは、水素、CO、CO₂および水蒸気の混合ガスに改質され、排気ガスとして排出される。排出された混合ガスは、後流のシフトコンパクタ5に導入され、該シフトコンパクタ5において、前記混合ガス中のCOがZn-Cu系触媒の存在下、180〜200℃で雰囲気中で水蒸気と接触して水素と二酸化炭素(CO₂)に変換される。このようにしてCOが改質されて水素濃度が上昇した混合ガスは、次いで、後流の凝縮器6に導入され、残留する水蒸気が凝縮水8として分離され、CO₂を含む高濃度水素ガス7が回収される。回収された水素ガス7は燃料として燃料電池(図示省略)に供給される。

【0013】図4および図5は、それぞれ本実施例における4サイクルエンジン4の回転数と得られた混合ガス(以下、変換ガスともいう)組成との関係、およびエンジン起動後の経過時間と得られた変換ガス組成との関係を示す図である。図4において、メタンと酸素の混合ガス供給量を変更することによってエンジンの回転数を変化させても、変換ガス組成はほとんど変化することなく安定していることが分かる。従って、例えば燃料電池の負荷変動にも迅速に対応して水素製造量を、メタンと酸素の混合ガス組成を変化させることなく安定して調整することができる。また、図5において、エンジン起動後、約10分程度でほぼ定常組成の変換ガスが得られている。このことから、本実施例における起動所要時間は極めて短いことが分かる。

【0014】本実施例によれば、4サイクルエンジンに

4

用いてメタンを水素と一酸化炭素に改質するようにしたことにより、メタン改質触媒が不要となるだけでなく、改質触媒の被毒を防止するために従来使用されていた脱硫装置をも省略することができる。また、エンジンを起動するだけでメタンの改質反応が直ちに開始させることができるのでワンタッチ起動が可能となる。従って、外部加熱手段による予熱が不要となり、水素製造用原料としてのメタン以外の、例えば燃料用メタンが不要となるので、エネルギー効率が従来技術に較べて10%程度向上する。さらに燃料電池の負荷変動に伴う水素要求量の変動に対し、メタンと酸素の混合ガス投入量を変化させて4サイクルエンジン4の回転数を高速または低速に制御することによって容易に追従することができる。従ってエンジンを大型化することなく、メタンの大量改質処理に対応することができる。装置全体をコンパクト化できる。

【0015】本実施例において、4サイクルエンジン4として火花点火式エンジンを用いたが、原料であるメタンのオクタン価が高いので、圧縮点火式エンジンを用いることもできる。また、圧縮比は6としたが、4〜10程度であればよい。本実施例において、シフトコンパクタ5に投入する水蒸気としては、変換ガスに含まれる水蒸気を使用することができるが、外部から導入する必要がある場合は、凝縮器、エンジン、または変換ガス等とそれぞれ熱交換して得られる水蒸気を用いることもできる。

【0016】図2は、本発明の一実施例を示す、PSA装置を有するマウントスキッド化された、燃料電池用水素製造装置の斜視図である。この装置は、装置全体を立体化したものであり、エンジン、ラジエータ等が下段に、シフトコンパクタ、PSA装置、制御パネル等が上段に配置されており、メタンの投入口1aを有するガス混合器3aと、該ガス混合器3aに酸素を供給する、分離槽10a、整流槽10b、空気プロフ10cおよび真空ポンプ10dを有するPSA装置10と、前記ガス混合器3aの後流のエンジン型改質反応器4aと、該エンジン型改質反応器4aの後流に設けられたシフトコンパクタ5と、その後流の、水素ガスの出口7aを有する凝縮器6とから主として構成されている。4bはエンジン型改質反応器4aに設けられたフラジエータ、12は凝縮器6に設けられた熱交換器、14は制御盤である。

【0017】本実施例装置のフローは、図3に示されるように、前記図1の装置に、4サイクルエンジン4の軸出力によって稼動するPSA装置を追加したものである。このような構成において、PSA装置10を用いて空気9を酸素2と窒素11とに分離し、得られた酸素をメタンの酸化剤として使用する以外は、前記実施例と同様に燃料電池用水素が製造される。

【0018】本実施例によれば、前記実施例の効果に加え、メタンの部分酸化エネルギーで稼動するエンジン型改質反応器4aで得られる、メタン1Nm³当り0.6〜

50

5

0.9 KWHの軸出力によって稼動するPSA装置を用いてメタンの部分酸化に必要な酸素2を空気9から分離回収するようにしたことにより、酸素を購入する場合と比較して、運転コストが大幅に削減される。

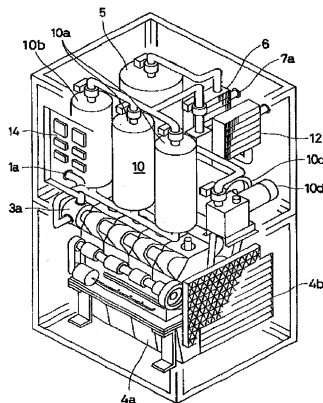
【0019】

【発明の効果】本願の請求項1記載の発明によれば、4サイクルエンジンを用いてメタンを水素と一酸化炭素に改質するようにしたことにより、外部加熱手段および脱硫装置が不要となり短時間で起動することができるので、燃料電池における水素要求量の変動に対する追従性が著しく向上し、高効率で水素を製造することができる。

【0020】本願の請求項2記載の発明によれば、装置全体がコンパクト化されるうえ、ワンタッチ起動型の装置となり、起動所要時間が著しく短縮される。

【図面の簡単な説明】

【図2】



6

* 【図1】本発明の一実施例を示す装置系統図。

【図2】本発明の一実施例を示す燃料電池用水素製造装置の斜視図。

【図3】図2のフローを示す図。

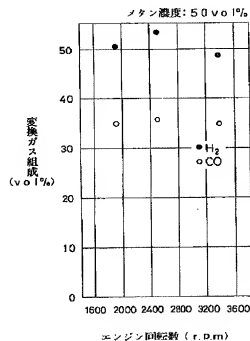
【図4】本発明の一実施例における4サイクルエンジンの回転数と変換ガス組成との関係を示す図。

【図5】本発明の一実施例における4サイクルエンジンの起動後の経過時間と変換ガス組成との関係を示す図。

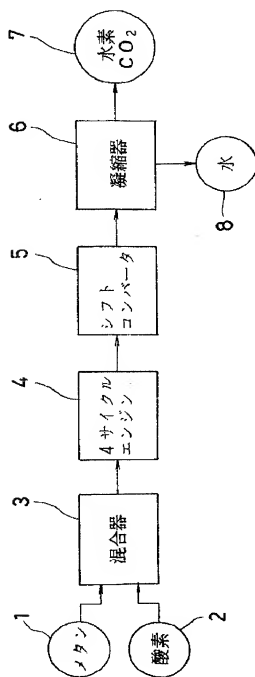
【符号の説明】

1…メタン、1a…メタン入口、2…酸素、3…混合器、3a…ガス混合器、4…4サイクルエンジン、4a…エンジン型改質反応器、5…シフトコンバータ、6…凝縮器、7…水素、7a…水素出口、8…水、9…空気、10…PSA装置、10a…分離槽、10b…整圧槽、10c…空気ブロウ、10d…真空ポンプ、11…窒素、12…熱交換器、14…制御盤。

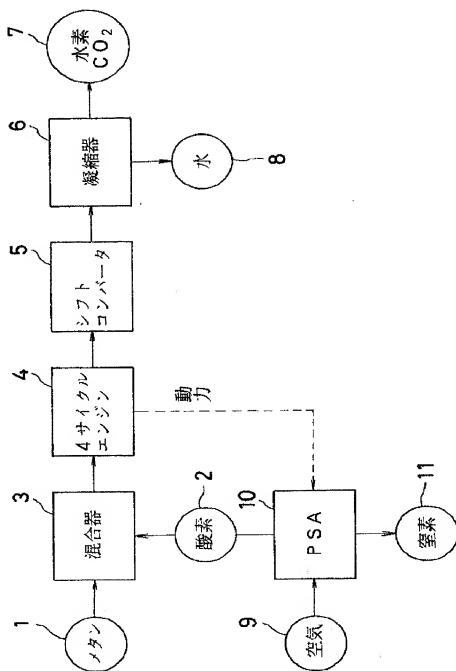
【図4】



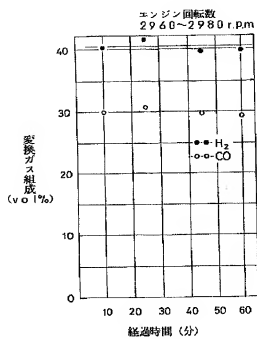
【図1】



【図3】



【図5】





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06219707 A**(43) Date of publication of application: **09.08.94**

(51) Int. Cl.

C01B 3/48**H01M 8/00****H01M 8/06**(21) Application number: **05011940**(22) Date of filing: **27.01.93**(71) Applicant: **MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD**(72) Inventor: **KATO YUICHI
ITO DAISHIN
ITO HIDENOBU**(54) **METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING HYDROGEN FOR FUEL BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method and device for producing hydrogen for a fuel battery, capable of rapidly coping with a change in the load of the fuel battery and high in energy efficiency.

CONSTITUTION: The objective method comprises operating a four-cycle engine 4 with a gas mixture containing methane 1 and oxygen 2 in a volume ratio of 40/6 to 60/40 as a fuel, recovering as the exhaust gas a gas mixture containing hydrogen and carbon monoxide which were produced by the partial oxidization of the methane, reforming the carbon monoxide in the gas mixture into hydrogen and carbon dioxide in the presence of steam, and subsequently concentrating and separating the remaining water. Follow-up to a change in the demand of the hydrogen for the fuel battery is remarkably improved, and the hydrogen can highly efficiently be produced.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

